

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-359098
(43)Date of publication of application : 11.12.1992

(51)Int.CI. C11D 11/00
C11D 1/28

(21)Application number : 03-159733 (71)Applicant : LION CORP
(22)Date of filing : 04.06.1991 (72)Inventor : FUKUTOME SHINICHI
HARA NOBORU
NAGAAI KAZUO

(54) PRODUCTION OF HIGH-BULK DENSITY DETERGENT COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce the subject composition by mixing a surfactant powder containing an aliphatic lower alkyl ester sulfonic acid salt with an alkaline builder powder and granulating the resultant mixture while preventing hydrolysis of the sulfonic acid salt.

CONSTITUTION: (A) A surfactant powder containing an aliphatic acid lower alkyl ester sulfonic acid salt such as an α -sulfoaliphatic acid ester sodium salt, capable of providing 1wt.% aqueous solution showing \leq pH10 (preferably \leq 9) and substantially free from an alkaline builder is blended with (B) a powdery alkaline builder. A binder substance is added thereto and the resultant mixture is kneaded, e.g. by a kneader. The resultant kneaded material is granulated, e.g. by the crushing-granulation method, thus giving the objective composition.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-359098

(43)公開日 平成4年(1992)12月11日

(51)Int.Cl. ⁵ C 11 D 11/00 1/28	識別記号 7614-4H 7614-4H	序内整理番号 F I	技術表示箇所
---	----------------------------	---------------	--------

審査請求 未請求 請求項の数1(全5頁)

(21)出願番号 特願平3-159733	(71)出願人 000006769 ライオン株式会社 東京都墨田区本所1丁目3番7号
(22)出願日 平成3年(1991)6月4日	(72)発明者 福留 信一 東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオン株式会社内
	(72)発明者 原 犀 東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオン株式会社内
	(72)発明者 永合 一雄 東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオン株式会社内
	(74)代理人 弁理士 白村 文男

(54)【発明の名称】高嵩密度洗剤組成物の製造方法

(57)【要約】

【構成】 (a)脂肪酸低級アルキルエステルのスルホン酸を含み、その濃度1%水溶液のpHが10以下でアルカリビルダーを含まない活性剤粉粒体と、(b)アルカルビルダーとを粉体混合するとともに、(c)バインダー物質を添加してニーダーで捏和し、得られた捏和物を破碎造粒して、高嵩密度の粒状洗剤を得る。

【効果】 脂肪酸低級アルキルエステルのスルホン酸塩の加水分解を防止して、多量のアルカリビルダーを含むヘビーデューティ洗剤を製造できる。

(2)

特開平4-359098

1

【特許請求の範囲】

- 【請求項1】(a) 脂肪酸低級アルキルエステルのスルホン酸塩を含み、その濃度1重量%の水溶液のpHが10以下で実質的にアルカリビルダーを含まない活性剤粉粒体と、
 (b) アルカリビルダーとを粉体混合するとともに
 (c) バインダー物質を添加して造粒処理することを特徴とする高嵩密度洗剤組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、脂肪酸低級アルキルエステルのスルホン酸塩の加水分解を防止して、高嵩密度洗剤組成物を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来の衣料用洗剤は、組成物中に洗浄性能にはほとんど寄与しない增量剤（通常は芒硝が用いられる）を添加し、かつこれを噴霧乾燥により嵩密度0.3g/cc程度のビーズ状中空粒子として製造していた。

【0003】しかし、このような洗剤は比重が軽く活性剤濃度も低いため、輸送コストがかさむ上、保管・陳列にもかなりのスペースが必要であり、さらに一般家庭においても置き場所に困ったり、計量しにくかった。そこで最近では、少ない洗剤使用量で洗浄が可能な高嵩密度粒状洗剤の製造方法が提案されており（特開昭60-96698号公報）、また、上市されている。

【0004】一方、脂肪酸低級アルキルエステルのスルホン酸塩は、天然原料から誘導され、洗浄力、特に耐硬水性に優れた界面活性剤であり、これを配合した高嵩密度洗剤組成物が報告されている（特開昭62-597号公報）。

【0005】しかしながら、脂肪酸低級アルキルエステルのスルホン酸塩は、水の存在下にアルカリ剤と接触すると加水分解されてエステル結合が切断され、洗浄性能が低いジ塩化合物（脂肪酸のスルホン化物の中和塩；カルボン酸基とスルホン酸基を有する）に変化してしまう。一方、衣料用を中心に用いられるヘビーウェア用洗剤においては、要求される洗浄力を発揮せしめるためにアルカリビルダーは必須である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、優れた界面活性剤である脂肪酸低級アルキルエステルのスルホン酸塩の分解を防止して、この活性剤を含む高嵩密度洗剤組成物を製造することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の高嵩密度洗剤組成物の製造方法は、

- (a) 脂肪酸低級アルキルエステルのスルホン酸塩を含み、その濃度1重量%の水溶液のpHが10以下で実質的にアルカリビルダーを含まない活性剤粉粒体と、
 (b) アルカリビルダーとを粉体混合するとともに

10



(R¹ : アルキル基またはアルケニル基
 R² : 低級アルキル基
 M : 対イオン)

【0010】対イオンとしては水溶性塩が用いられるが、アルカリ金属塩、とりわけナトリウム塩が好ましい。

20

【0011】飽和脂肪酸低級アルキルエステルのスルホン酸塩は、エステル交換または脂肪酸のエステル化により得られる一般式R¹CH₂COOR²の脂肪酸低級アルキルエステルをスルホン化し、必要に応じて熟成、漂白を行なったのち、中和することにより得られる。また、脂肪酸のスルホン化物を低級アルキルエステル化することによっても得られる。

20

【0012】また、不飽和脂肪酸低級アルキルエステルのスルホン酸塩も用いられ、上記と同様の不飽和脂肪酸またはその低級アルキルエステルを出発原料として、上記と同様に製造される。

30

【0013】脂肪酸低級アルキルエステルのスルホン化は、例えば特開昭58-157763号公報に記載された方法により、スルホン化剤、例えば不活性ガスで希釈した無水硫酸を1～2のモル比で用いて、通常50～100℃の温度で行なうことができる。スルホン化方法としては薄膜式スルホン化方法、槽型スルホン化方法などのいずれの方法も採用できる。

【0014】なお、スルホン化物は、熟成されてスルホン化が完結するが、この熟成は50～100℃で5～120分搅拌して行なうのが好ましい。

40

【0015】このようにして得られた脂肪酸低級アルキルエステルのスルホン化物は、次いで特開昭50-77317号公報、同59-25369号公報、同59-16870号公報に記載された方法などにより漂白することができる。漂白は、まず、脂肪酸低級アルキルエステルのスルホン化物とアルコールとを混合し、双方が均一に混合された後、速やかに過酸化水素を添加することにより行なうことができる。この場合、アルコール添加量は、脂肪酸低級アルキルエステルのスルホン化物100重量部に対し、好ましくは5～30重量部であり、より好ましくは10～20重量部である。この量が5重量部に満たないと漂白効果が十分でない場合があり、30重量部を越えると得られる脂肪酸低

50

3

級アルキルエステルのスルホン化物の純度低下の原因となる場合が生じる。なお、アルコールとしては炭素数1～6のものが好ましく用いられ、具体的にはメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノールが例示できる。これらのアルコールは、水の含量が少なく、純度95重量%以上のものを用いることが好ましい。

【0016】アルコールを添加、攪拌して均一に混合した後にH₂O₂を添加して漂白するが、H₂O₂の添加量は、脂肪酸低級アルキルエステルのスルホン化物100重量部に対して好ましくは0.2～10重量部、より好ましくは1～5重量部である。この量が0.2重量部未満では漂白効果が十分ではない場合があり、10重量部を越えても漂白効果は変わらず、経済的メリットが生じ難い。

【0017】漂白温度は50～100℃が好ましく、この温度で漂白を行なえば、5～120分で漂白を完了させることできる。50℃より低いと漂白に長時間を要し、一方、100℃より高いと漂白処理後に色調の戻り現象が起きて色調が劣化する場合がある。

【0018】このようにして淡色な脂肪酸低級アルキルエステルのスルホン化物を得られ、これを特開昭57-7462号公報の方法によりアルカリ水溶液で中和すれば、脂肪酸低級アルキルエステルのスルホン酸塩(α-スルホ脂肪酸アルキルエステル塩)を得ることができる。

【0019】脂肪酸低級アルキルエステルスルホン酸塩の脂肪酸残基(R₁CHCOO)の炭素数は8～22が好適であり、好ましくは12～18である。低級アルキル基(R¹)の炭素数は1～6が好適であり、好ましくは1～3である。

【0020】また、脂肪酸低級アルキルエステルのスルホン酸塩として、下記の(イ)、(ロ)の如き特定炭素数のものを(イ)/(ロ)=1/9～6/4、特に2/8～5/5の重量比で併用配合することが洗剤組成物の溶解性の点から好ましい。

(イ) 脂肪酸残基の炭素数が12～14のもの

(ロ) 脂肪酸残基の炭素数が16～18のもの

【0021】なお、この脂肪酸低級アルキルエステルのスルホン酸塩は一般に従属する量でα-スルホ脂肪酸二塩(前記化1でR²=Mのもの)を含み、これは工業的後処理、例えばH₂O₂での漂白または中和に際してエステル結合の加水分解により生じ得る。この二塩は工業的生成物の場合通常1～10重量%の量で含まれるが、これにより生成物の作用効果が損なわれることはない。

【0022】脂肪酸低級アルキルエステルスルホン酸塩は、最終的な洗剤組成物中に3～30重量%、好ましくは5～20重量%配合される。

【0023】脂肪酸低級アルキルエステルのスルホン酸塩は、工業的には、不純物として若干の硫酸ナトリウム等を含む50～70%の水溶液として得られる。この水溶液から脂肪酸低級アルキルエステルのスルホン酸塩単品として粉体化しようとすると、水分を5%以下、好ましく

10

は3%以下まで除去する必要がある。そこで、ゼオライト、硫酸ナトリウム等の中性ビルダーを脂肪酸低級アルキルエステルのスルホン酸塩スラリーに添加し、減圧乾燥法、噴霧乾燥法などによりこのスラリーから水分を除いて活性剤粉粒体を得ることが望ましい。これにより比較的多くの水分量でも取り扱いやすい活性剤粉粒体が得られ、エネルギー的に有利であり、また苛酷な加熱により脂肪酸低級アルキルエステルのスルホン酸塩が分解されることが防止される。上記の中性ビルダーは、スラリー一中に20～90重量%の量で添加することが好ましく、より好ましくは30～70重量%である。

【0024】また、脂肪酸低級アルキルエステルのスルホン酸塩は、アルカリ雰囲気で加水分解を受けるため、活性剤粉粒体は実質上アルカリビルダーを含まず、活性剤粉粒体の1重量%水溶液のpHが10以下であることが必要であり、好ましくはpH9以下である。

【0025】ついで、活性剤粉粒体とアルカリビルダーとを粉体混合するとともに、バインダー物質を添加し造粒処理して、嵩密度0.5～1.1g/cc、平均粒径200～800μm程度の高嵩密度洗剤粒子とする。この造粒処理によれば、脂肪酸低級アルキルエステルのスルホン酸塩とアルカリビルダーとの接触が溶液系に比較してはるかに少ない粉体同志の混合として行なわれる所以、脂肪酸低級アルキルエステルのスルホン酸塩の加水分解が防止される。添加順序としては、活性剤粉粒体とアルカリビルダーとを混合した後にバインダー物質を添加するが、これら三者をほぼ同時に混合することが好ましい。活性剤粉粒体にバインダー物質を添加してペースト状にした後にアルカリビルダーを添加すると、脂肪酸低級アルキルエステルのスルホン酸塩とアルカリとの接触する機会が増加し、それだけ脂肪酸低級アルキルエステルスルホン酸塩の分解が増加する。

【0026】また、粒子を高嵩密度化することにより、洗剤粒子の重量当たりの表面積が減少し、保存時の吸湿量が低減し、長期保存による脂肪酸低級アルキルエステルのスルホン酸塩の分解も防止できる。

【0027】さらに、水分を安定な結晶水として含有できるビルダー(アルカリビルダー、中性ビルダー)を共存せしめれば、バインダー物質の添加時にバインダー中の自由水を安定な結晶水として保持でき、脂肪酸低級アルキルエステルのスルホン酸塩の加水分解をいっそう効果的に防止できる。

【0028】上記の造粒処理は、例えば、活性剤粉粒体とアルカリビルダーを混合し、これにバインダー物質を添加してニーダなどで捏和し、得られた捏和物を破碎造粒することにより行なうことができる。また、活性剤粉粒体とアルカリビルダーの混合物に対してバインダー物質を噴霧して攪拌造粒することにより、あるいは、攪拌造粒により比較的大きな粒子を製造し、これをさらに破碎造粒することによっても得られる。

50

(4)

特開平4-359098

5

【0029】バインダー物質は、得られる造粒粒子中に5~20重量%含まれるように使用することが適當である。

【0030】アルカリビルダーとしては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の炭酸塩、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム等のケイ酸塩などを用いることができ、特に炭酸塩等のように、水分を安定な結晶水として含有でき、バインダー中の自由水を安定な結晶水として保持できるものが望ましい。ケイ酸塩は、結合水として水分を保持するので若干効果が小さい。

【0031】バインダー物質としては、アニオン界面活性剤の高濃度水溶液、ノニオン界面活性剤あるいはその水溶液、ポリエチレングリコール、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸塩、ポリビニルアルコール等の高分子水溶液、水などを用いることができる。

【0032】上記のアニオン界面活性剤としては、例えば以下のものが例示できる。

- 1) 平均炭素数8~16のアルキル基を有する直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩、
- 2) 平均炭素数10~20のα-オレフィンスルホン酸塩、
- 3) 平均炭素数10~20のアルキル硫酸塩、

【0033】4) 平均炭素数10~20の直鎖または分岐鎖のアルキル基もしくはアルケニル基を有し、平均0.5~8モルのエチレンオキサイドを付加したアルキルエーテル硫酸塩またはアルケニルエーテル硫酸塩、

【0034】5) 平均炭素数8~22の脂肪酸の低級アルキル($C_1 \sim C_5$)エステルのスルホン酸塩、

6) 平均炭素数10~22の飽和または不飽和脂肪酸塩。

【0035】これらのアニオン界面活性剤における対イオンとしては、通常ナトリウムやカリウムなどのアルカリ金属塩が適當である。

【0036】上記のノニオン界面活性剤としては、次のものが好適である。

(1) 炭素数8~18の一級または二級アルコールにエチレンオキサイド(EO)を平均4~50モル付加させたEO付加型ノニオン界面活性剤。

【0037】(2) 炭素数8~18の一級または二級アルコールにEOを平均4~25モル、プロピレンオキサイド(PO)を平均3~15モル付加させたEO-PO付加型ノニオン界面活性剤。

【0038】本発明の洗剤組成物には、前述の各成分に*

α-スルホ脂肪酸($C_{14} \sim C_{16}$)	30wt%
メチルエステルのナトリウム塩($\alpha-SF-Na$)	30wt%
ゼオライト	35wt%
硫酸ナトリウム	5wt%
水分	

【0043】この活性剤粉体の1wt%濃度の水溶液のpHは6.8であった。また、 $\alpha-SF-Na$ 中のジ塩(2ナトリウム塩)量は、原料で対AI4%であり、粉体化後も同等であった。

6

* 加え、さらに、界面活性剤、ゼオライト(アルミノ珪酸塩)、トリポリリン酸ナトリウムやピロリン酸ナトリウムのような無機ビルダー；クエン酸ナトリウム、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム、ニトリロ三酢酸塩、ポリアクリル酸ナトリウム、アクリル酸ナトリウム-無水マレイン酸ナトリウム共重合物、ポリアセタールカルボキシレート等のカルシウムイオン捕捉ビルダー；炭酸塩、珪酸塩等のアルカリビルダー；カルボキシメチルセルロース、ポリエチレングリコール等の再汚染防止剤；バラ

トルエンスルホン酸塩、トルエンスルホン酸塩、キシレンスルホン酸塩、尿素などの粘度調整剤；プロテーゼ、リバーゼ、セルラーゼ、アミラーゼなどの酵素；第4級アンモニウム塩、ペントナイト等の柔軟付与剤；漂白剤、蛍光剤、香料、色素などを使用することができる。これら添加成分の配合時期は特に限定されず、例えば、造粒処理時に、あるいは活性剤粉粒体の製造時に、あるいは、高嵩密度洗剤粒子に対して粉体ブレンドすることにより配合できる。

【0039】なお、本発明の最終的な高嵩密度洗剤組成物中には、アルカリビルダーが10~50重量%、(好ましくは15~30重量%)配合されていることが望ましい。

【0040】

【発明の効果】本発明によれば、脂肪酸低級アルキルエステルのスルホン酸塩およびアルカリビルダーを含む洗剤組成物を製造するに際し、脂肪酸低級アルキルエステルのスルホン酸塩を含みアルカリビルダーを実質上含まない活性剤粉粒体を用意し、この活性剤粉粒体とアルカリビルダーとを粉体混合するとともにバインダー物質を添加し造粒処理して高嵩密度洗剤粒子とすることにより、脂肪酸低級アルキルエステルのスルホン酸塩の加水分解を効果的に防止してヘビー洗剤を得ることができる。

【0041】

【実施例】

実施例1

α-スルホ脂肪酸メチルエステルのナトリウム中和物(有効成分: 65%、固体分濃度71%)にゼオライト粉末、硫酸ナトリウムを加え、減圧乾燥機で水分5%まで乾燥し、卓上粉碎機で粉碎して、流動性の良い、色の白い下記組成の活性剤粉体(平均粒径280μm)を得た。

【0042】

【0044】次に、この粉体とアルカリビルダーとを下記表1割合でΣ型卓上ニーダー(内容量1リットル)に入れ、バインダー物質を添加し、温度50°Cで10分間捏和した。

50

[0045]

7

[表 1]

特開平4-359098

8

活性剤粉体(α -S F-N a含有)	360gr
アルカリビルダー	
炭酸ナトリウム(平均粒径50 μ)	90gr
炭酸カリウム(平均粒径50 μ)	50gr
バインダー物質	
α -オレフィン(C_{14} ~ C_{18})スルホン酸カリウム(A I 70%)	20gr
ノニオン界面活性剤(A I 84%)	20gr
(C_{11} アルコールのエチレンオキシド25モル付加物)	
水	25gr
その他	
亜硫酸ナトリウム	24gr
着色剤(チノバールCBS)	1gr

【0046】この捏和物を約1/cm角程度に細断後、温度20℃に冷却し、スピードミルを用いて粉碎した。粉碎品に表面改質剤としてゼオライト粉末10grを添加し、篩で16～100メッシュ品を取り、高密度洗剤組成物(サンブル)とした。

〔0 4 7〕 このサンプルは、嵩密度0.90g/cc、安息角40度と良好な粉体物性を示し、 α -S F-N aのジ塩への分解も対A I 6%と殆ど認められず、洗浄性能、溶解性も市販洗剤と同等、あるいはそれ以上であった。

【0048】比較例1
実施例1において活性剤粉体を製造する際に、硫酸ナトリウムの代わりにアルカリビルダーを加え、一方、捏和時にアルカリビルダーの代わりに硫酸ナトリウムを加え、以下、実施例1と同様にしてサンプルを調製した。なお、サンプルの最終組成は、実施例1と同じである。活性剤粉体の1%水溶液のpHは11.4で、ジ塩量は対A I 25%であった。また、サンプル中のジ塩量は対A I 32%

であった。

【0049】实施例2

攪拌造粒法を用いて本発明の高嵩密度洗剤組成物を製造した。レディグミキサー（松阪貿易（株）製、FM130D型）

20 を用い、実施例1と同様に調製した。活性剤粉体と炭酸カリウム、炭酸ナトリウムのアルカリビルダーをミキサーに充填し、10分間混合した。その後、実施例1と同様の α -オレフィンスルホン酸カリウム、ノニオン界面活性剤、水のペイント用物質を加压ノズルで噴霧、添加し、3分間攪拌混合した。この時、主軸の回転数は160 rpm、チョッパーの回転数は3600rpmで行なった。

【0050】得られた造粒品は平均粒径2500 μ の球状の流動性の良い粉粒体であった。この造粒品をスピードミル(岡田精工(株)製)でゼオライト粉末2%とともに粉碎し、16~100メッシュの篩分け品をサンプルとした。このサンプルの嵩密度は0.85g/cc、安息角40度であり、ジ塩含有量は対A15%であった。